

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 novembre 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/84659 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
H01M 10/40, 4/02

Fontainebleau (FR). **DESCHAMPS, Marc** [FR/FR]; 14, rue Wolfarth, F-29000 Quimper (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01379

(74) Mandataires : **MARTIN, Jean-Jacques** etc.; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(22) Date de dépôt international : 4 mai 2001 (04.05.2001)

(81) États désignés (national) : CA, JP, US.

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité :
00/05701 4 mai 2000 (04.05.2000) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **BOLLORE** [FR/FR]; Odet - Ergue Gaberic, F-29000 Quimper (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

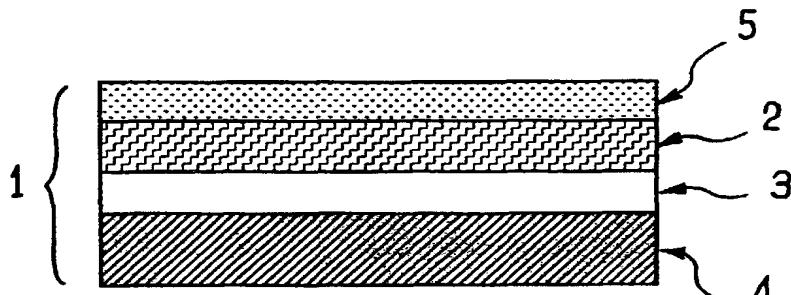
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LASCAUD, Stéphane** [FR/FR]; 25, rue des Sablons, F-77300

(54) Title: ALL-SOLID-STATE POLYMER ELECTROLYTE ELECTROCHEMICAL GENERATOR COMPRISING FLUORINATED POLYMERS

(54) Titre : GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE POLYMERIQUE TOUT SOLIDE COMPRENANT DES POLYMERES FLUORES

WO 01/84659 A1



polymer(s) and the mass ratio macromolecular material/fluorinated polymer(s) ranges between 6 and 700.

(57) Abstract: The invention concerns an all-solid-state electrochemical generator (1) comprising a negative electrode (4) capable of supplying a lithium cation, an all-solid-state polymer electrolyte (3) formed with a macromolecular material wherein ionised lithium salt is dissolved and a second positive electrode capable of incorporating a non-ionised species corresponding to said lithium cation. The invention is characterised in that the all-solid-state polymer electrolyte comprises one or several fluorinated

(57) Abrégé : L'invention concerne un générateur électrochimique tout solide (1) comprenant une électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique tout solide (3) formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte (2) à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique tout solide comprend un ou plusieurs polymère(s) fluoré(s) et que le ratio massique matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700.

GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE POLYMERIQUE TOUT SOLIDE COMPRENANT DES POLYMERES FLUORES

L'invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques tout solide, ou accumulateurs au lithium, rechargeables, du type 5 comprenant au moins une électrode négative apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique alcalin tout solide et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium.

L'invention concerne également les électrolytes polymériques tout 10 solide utiles, notamment, pour la réalisation des générateurs électrochimiques selon l'invention.

Le fonctionnement d'un accumulateur au lithium met en jeu le transfert par conduction ionique, par l'intermédiaire d'un électrolyte plastique ou liquide de cations lithium provenant de l'électrode négative ou "source" 15 vers l'électrode positive ou "puits" pour l'espèce non ionisée correspondant au cation lithium.

Dans le cas des accumulateurs rechargeables dits secondaires, on sait que ceux-ci doivent présenter lors des nombreux cycles charge/décharge une énergie spécifique quasiment constante.

20 En pratique, un accumulateur doit pouvoir subir plus de 500 cycles charge/décharge sans que l'énergie délivrée soit diminuée de façon significative.

Un problème pouvant affecter la constance de l'énergie délivrée au cours des cycles charge/décharge réside dans le dépôt imparfait du lithium 25 sur l'électrode négative au lithium. On a constaté en effet que dans les accumulateurs au lithium, le dépôt de lithium lors de la recharge se produit de façon inhomogène, sous forme d'arborescences ou dendrites, qui donne lieu à des courts-circuits locaux. Il est reconnu que ce phénomène prend naissance d'autant plus rapidement que la densité de courant est élevée. 30 Ce phénomène limite la durée de vie des accumulateurs, c'est-à-dire le nombre de cycles charge/décharge.

L'utilisation d'un électrolyte polymérique pallie en partie à ce problème.

Deux technologies sont actuellement utilisées :

- la technologie tout solide ou « sèche »
- la technologie plastifiée ou gélifiée.

L'ajout d'un plastifiant se justifie par l'amélioration sensible de la 5 conductivité ionique de la membrane électrolytique. Un fonctionnement à la température ambiante voir inférieure devient possible. Ce qui est loin d'être le cas pour la technologie tout solide.

L'ajout d'un plastifiant nécessite l'incorporation d'un autre polymère. En effet la tenue mécanique des polyethers (fréquemment utilisés dans ces 2 10 technologies) est trop faible pour permettre une utilisation comme séparateur lorsqu'on leur incorpore un plastifiant. Ce polymère est en générale un polymère fluoré. Un ratio de 1 entre le polyether et le polymère fluoré est un bon compromis entre la conductivité et la tenue mécanique (voir US 6185645). L'incorporation d'une quantité trop importante de polymère fluoré aura des 15 conséquences néfastes sur la conductivité puisque ce dernier est beaucoup moins bon que les polyethers en terme de conductivité ionique.

Dans le cas de la technologie tout solide la tenue mécanique est assurée par le polyether lui-même. Sa tenue mécanique est suffisante et ne nécessite pas l'incorporation d'un autre polymère. L'incorporation d'un 20 polymère fluoré devient même néfaste du point de vue de la conductivité ionique.

En général, de tels accumulateurs au lithium résultent de la lamination / assemblage de trois films minces (assemblage tricouche) : un film d'électrode positive contenant un matériau électro-chimiquement actif, 25 un film d'électrolyte polymérique alcalin, notamment un polyéther, et d'un sel de lithium, et un film d'une électrode négative à base de lithium.

L'accumulateur est mis en circuit par un collecteur associé à l'électrode positive, l'électrode négative faisant elle-même office de collecteur.

30 L'épaisseur d'un tel accumulateur est de l'ordre de 30 à 300 µm, chacun des films d'électrode ayant une épaisseur de 10 à 100 µm. Il est à noter que l'électrolyte polymérique jouant essentiellement un rôle de

transporteur de cations, son épaisseur peut être mince, notamment beaucoup plus mince que les électrodes auxquelles il se trouve associé.

Afin de limiter encore la formation de dendrites, on a proposé de modifier la surface de l'anode de lithium par de l'acide fluorhydrique 5 (Takehara : 8ème congrès international de Nagoya 1996). Ce traitement de l'anode de lithium améliore sensiblement les performances des cellules, le fluor modifie la couche oxydée de la surface du lithium ce qui diminue la réactivité du lithium vis-à-vis de l'électrolyte.

On a également proposé d'incorporer du C02 (Z. Takehara et al, J. 10 Power Sources, 43/44, 3 77 (1993)).

C'est par une voie tout à fait différente que les inventeurs ont résolu le problème exposé ci-dessus.

Un des objets de la présente invention est de proposer de nouveaux électrolytes polymériques tout solide permettant d'assurer de très 15 nombreux cycles charge/décharge à énergie spécifique quasiment constante par la diminution notamment du phénomène d'arborescence lors du redépôt de lithium sur l'électrode négative de lithium.

Par ailleurs, ces nouveaux électrolytes polymériques tout solide sont de fabrication aisée et présentent d'excellentes propriétés mécaniques.

20 L'invention est basée sur l'observation que l'addition aux électrolytes polymériques tout solide, en plus éventuellement des charges usuelles, de faibles quantités de polymères fluorés permet d'atteindre les résultats recherchés et énumérés ci-dessus.

25 L'invention concerne donc en premier lieu un générateur électrochimique tout solide comprenant une électrode négative apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique tout solide formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte 30 polymérique tout solide comprend au moins un (le cas échéant plusieurs) polymère(s) fluoré(s) dans un ratio massique : matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) compris entre 6 et 700.

En l'état actuel de l'analyse du phénomène constaté expérimentalement il semble que les composés fluorés réagissent selon une réaction acido-basique par la substitution des espèces contenant de l'oxygène (oxyde, hydroxyde carbonate) et/ou de l'azote par du fluor. Les 5 composés fluorés réagissent en particulier selon cette hypothèse avec l'hydroxyde de lithium et / ou l'oxyde de lithium.

Les polymères fluorés peuvent être de nature très diverses, mais on cite en particulier : PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF₂, PVF

Bien entendu, un ou plusieurs polymères fluorés peuvent être 10 utilisés.

De préférence l'électrolyte polymérique alcalin comprend environ 0,1 à 10 % en masse de polymères fluorés, de préférence 0,5 à 5 % en masse.

Cette gamme de valeur est suffisamment faible pour ne pas trop 15 dégrader la conductivité ionique et pas assez important pour modifier de manière significative la tenue mécanique. Le ratio massique entre le polyether et le polymère fluoré est nettement supérieur à celui utilisé dans la technologie gélifiée puisque celui ci est au minium égale à 6.

Dans le cas de l'électrode négative, on peut avoir recourt à tout 20 composé capable de libérer un ion de lithium, à son interface avec l'électrolyte polymérique, de préférence une électrode de lithium. On pourrait également envisager l'utilisation d'une électrode composite et prévoir la présence d'un collecteur.

L'électrode positive selon une variante préférée peut consister en 25 un matériau composite, de préférence sensiblement homogène, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers le collecteur tel que le graphite (ou le noir d'acéthylène) et de l'électrolyte polymérique.

En ce qui concerne l'électrode positive, on fera appel à tout 30 composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils

sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.

Selon une variante avantageuse, l'électrode positive est une électrode composite comprenant du carbone, une matière active à base 5 d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

Parmi les matières actives, on peut citer avantageusement l'oxyde de vanadium, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, un mélange de ces matières actives.

Les électrolytes polymériques tout solide sont constitués d'un 10 matériau macromoléculaire à conduction ionique, formé au moins en partie par une solution polymérique d'un composé ionique lithié entièrement dissout au sein du matériau macromoléculaire polymérique plastique. De tels matériaux sont par exemple décrits dans le brevet européen n° 13 199. Les copolymères dérivés de l'oxyde d'éthylène sont les matériaux 15 macromoléculaires les plus couramment utilisés et ont déjà été décrits dans de nombreux documents.

L'épaisseur de l'électrolyte polymérique tout solide est généralement comprise entre 2 et 100 µm et de préférence entre 5 et 30 µm.

20 En général de nombreux documents se rapportent à la préparation des constituants principaux de ces ensembles.

Le document FR-A-2 616 971 décrit par exemple la préparation d'une électrode au lithium ou alliage lithié par laminage, tandis que les documents EP-A-0 285 476 et EP-A-0 357 859 décrivent la préparation 25 d'une telle électrode par dépôt en phase fondue.

Les documents FR-A-2 442 512, FR-A-2 523 769, FR-A-2 542 322, FR-A-2 557 735, FR-A-2 606 216 et US-A-4 6290 944 décrivent diverses formulations de l'électrolyte.

Le document FR-A-2 563 382 décrit diverses formulations de 30 matériau de l'électrode positive à base de V₂O₅ et d'oxyde et sulfure métallique.

De préférence l'électrode positive aura une épaisseur comprise entre 10 et 150 µm, et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 %, en masse.

Plus précisément, très préférentiellement l'électrode positive aura 5 une épaisseur comprise entre 10 et 100µm, très avantageusement entre 20 et 100µm et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65% en masse très avantageusement entre 30 et 65%, voire entre 45 et 65%.

Afin de contrôler de façon encore plus efficace le phénomène d'arborescence, il a été trouvé de façon inattendue qu'il était avantageux 10 qu'un composé antioxydant soit présent dans l'électrolyte polymérique.

Bien que cette quantité d'antioxydant puisse varier dans des proportions notables selon la nature du polymère utilisé, on utilisera avantageusement une proportion de composé antioxydant comprise entre 0,5 et 3 % par rapport à la masse de polymère. Il est bien évident que cet 15 antioxydant devra être compatible avec ledit polymère.

Parmi les antioxydants convenant dans le cadre de la présente invention, on peut citer le chimassorb® 119, commercialisé par la société Ciba-Geigy. On peut également citer les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques.

20 Avantageusement, l'électrolyte polymérique tout solide comporte une proportion significative de magnésie entre 5 et 30 %, de préférence entre 8 et 25 % en masse.

L'invention concerne également de nouveaux électrolytes polymères tout solide utiles, notamment, pour la réalisation de générateurs 25 électrochimiques selon l'invention, constitués d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend au moins un polymère fluoré et le ratio massique : matériau macromoléculaire/polymères fluoré(s) est compris entre 6 et 700.

30 La description ci-dessus relative au générateur électrochimique et concernant le matériau macromoléculaire, le composé ionique et les polymères fluorées s'appliquent à l'électrolyte polymérique selon l'invention.

Le polymère est de préférence un polyéther choisi dans le groupe constitué par les polymères résultant de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou d'autres oxyalkylènes.

Le mélange du polymère, du composé ionique, du ou des polymères fluorés et éventuellement la magnésie est effectué de manière connue selon les techniques couramment utilisées dans le domaine des polymères. Le film d'électrolyte est obtenu par extrusion, coextrusion avec les films d'électrode et de collecteur ou par enduction.

Outre l'arrêt de la propagation des dendrites lors de la première recharge, on constate que cet effet se prolonge sur une longue période.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples qui vont suivre, et en regard du dessin annexé donné à titre d'exemple non limitatif.

Exemple 1

15 La figure unique est une vue schématique en coupe d'un générateur électrochimique.

On a représenté sur la figure unique la batterie 1 constitué par une électrode positive 2, un électrolyte 3 et une électrode négative au lithium 4, ces trois éléments étant réalisés selon l'invention et un collecteur 5 associé 20 à l'électrode positive, l'électrode négative 4 au lithium jouant le rôle de collecteur.

L'électrode positive est une électrode composite comprenant un mélange d'oxyde de vanadium, d'électrolyte et de noir d'acétylène, à raison de 12 % en volume de noir d'acétylène.

25 L'électrolyte est constitué de 69.7 % de polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 17.6 %), de 9.8 % d'oxyde de magnésium, de 0.7% d'antioxydant (irganox) et de 2.2 % de copolymère 30 PVDF/HFP.

L'électrode positive a une capacité d'environ 1 mAh/cm² pour une épaisseur de 60 µm.

L'épaisseur de l'électrode négative, dont la surface est bien uniforme, est de 50 µm et l'épaisseur du polymère électrolyte est de 50 µm.

Ledit générateur électrochimique après 300 cycles charge/décharge n'a pas présenté de variation significative de l'énergie spécifique.

5 Exemple 2

Dans cette exemple une comparaison est faite entre les performances de 2 générateurs. La batterie 2 est identique à la batterie 1 citée à l'exemple 1. La batterie 3 est constituée d'une électrode positive et d'une électrode négative identique à celle de la batterie 2. L'électrolyte de la 10 batterie 3 est constitué de 71.3 % de polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 18 %), de 10 % d'oxyde de magnésium, de 0.7 % d'antioxydant (irganox). Son épaisseur est de 50 µm.

15 La seule différence entre ces 2 générateurs est la présence de copolymère PVDF/HFP que l'on trouve dans l'électrolyte de la batterie 2.

Ces deux batteries sont cyclées sous une densité de courant contrôlée. Le temps de charge est de 10 heures et le temps de décharge est de 5 heures. La densité de courant est augmentée progressivement 20 jusqu'à atteindre la capacité maximale de la batterie ou à provoquer un court circuit du à la formation d'une dendrite.

Dans le cas de la batterie 3 un court circuit apparaît lorsque la densité du courant de charge dépasse 0.1 mA/cm². Dans le cas de la batterie 2 il est possible d'appliquer un courant de charge de 0.2 mA/cm² 25 sans provoquer de court circuit. On atteint alors la capacité maximum de la batterie.

L'utilisation du polymère fluoré permet donc de charger la batterie sous des densités de courants plus importantes.

REVENDICATIONS

1. Générateur électrochimique (1) tout solide comprenant une électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique tout solide (3) formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique tout solide comprend un ou plusieurs polymères fluorés et que le ratio massique : matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700.

2. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin tout solide comprend 0,1 à 10 % en masse de polymère(s) fluoré(s).

3. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin tout solide comprend 0,5 à 5 % en masse de polymère(s) fluoré(s).

4. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le polymère fluoré est choisi dans le groupe comprenant les polymères suivants PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF₂, PVF.

5. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'électrode positive est en un matériau composite, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers un collecteur, tel que le graphite ou le noir d'acéthylène, et de l'électrolyte polymérique.

6. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'électrode positive est constituée d'un composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.

7. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode composite comprenant du carbone, une matière active à base d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

5 8. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 5 ou 7, caractérisé en ce que la matière active est choisie dans le groupe constitué par les oxydes de vanadium, de manganèse, de nickel, de cobalt ou un mélange de ces matières actives.

10 9. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 150 µm et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 % en masse.

15 10. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 100 µm et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65 % en masse.

11. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte polymérique tout solide est un polyether à base de polyoxyde 20 d'éthylène ou de propylène, ou d'oxyalkylènes.

12. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'électrode négative est une électrode de lithium.

13. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend de la magnésie, de préférence 5 à 30 % en masse, très avantageusement entre 8 et 25% en masse.

14. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire 30 de l'électrolyte polymérique tout solide est formé par extrusion ou par co-extrusion avec les films d'électrodes.

15. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'électrolyte polymérique comprend un composé antioxydant.

16. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication 5 15, caractérisé par le fait que la proportion de composé antioxydant est comprise entre 0,5 et 3% par rapport à la masse de polymère.

17. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait que l'oxydant est choisi dans le groupe comprenant les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les 10 antioxydants phénoliques.

18. Electrolyte polymérique tout solide formé d'un matériau moléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout, et comprenant un ou plusieurs polymères fluorés, tel que défini aux revendications 1 à 17 utile, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques tout 15 solide selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel le ratio massique matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700.

1 / 1

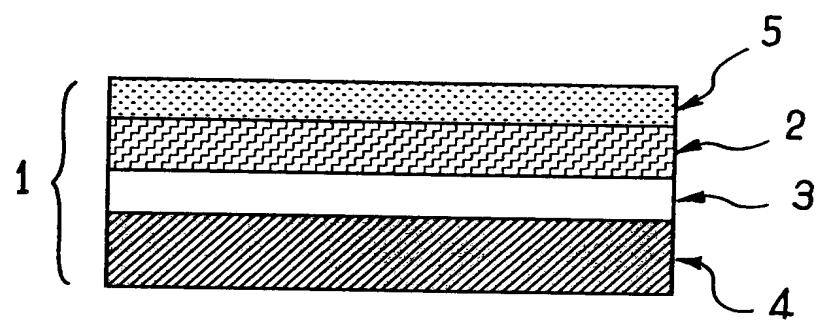


Fig. Unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 01/01379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M10/40 H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 January 1999 (1999-01-27) column 3, line 33 – line 50 column 5, line 7 – line 45 column 8, line 3 – line 57 examples 1-3,10 column 4, line 9 – line 30 ---- -/-	1-8,11, 12,18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2001

Date of mailing of the international search report

17/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL – 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JONG-UK KIM AND AL: "Conductivity and transference number of poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride) blend plasticized polymer electrolytes" PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, no. 2, 25 May 1997 (1997-05-25), pages 646-649, XP002158884 page 646, right-hand column, paragraph 3 -page 647, left-hand column, paragraph 1 page 647, left-hand column, paragraph 3 ----	1-4, 6-8, 11, 12, 18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) -& JP 10 077401 A (FUJIKURA LTD), 24 March 1998 (1998-03-24) abstract ----	1, 4, 11, 18
A	US 5 658 685 A (OLIVER MANUEL) 19 August 1997 (1997-08-19) column 2, line 45 -column 3, line 10 column 3, line 41 - line 52 column 4, line 18 - line 29 column 4, line 43 - line 57 example 2 ----	1, 4-8, 11, 18
A	US 5 925 483 A (KEJHA JOSEPH B ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 2, line 47 -column 3, line 35 column 4, line 7 - line 26 claims 1-5; example 3 ----	1, 4, 5, 8, 11, 12, 18
A	D. GOOLDNITSKY AND AL: "Conduction mechanisms in concentrated LiI-Polyethylene oxide-Al2O3-based solid electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 10, October 1997 (1997-10), pages 3484-3491, XP002158865 page 3484, right-hand column, paragraph 2 page 3490, left-hand column, paragraph 3 table 5 ---- -/-	1-4, 11, 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>K. M. ABRAHAM AND AL: "Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 147, no. 4, April 2000 (2000-04), page 1251-1256 XP002158866</p> <p>page 1251, left-hand column, paragraph 3</p> <p>page 1251, column D, paragraph 5</p> <p>page 1252, left-hand column, paragraph 8 -right-hand column, paragraph 1</p> <p>page 1254, right-hand column, paragraph 2</p> <p>page 1255, left-hand column, paragraph 2 -right-hand column, paragraph 2</p> <p>-----</p>	1, 4, 12, 18
A	<p>US 5 507 965 A (PADOY CHRISTIAN ET AL)</p> <p>16 April 1996 (1996-04-16)</p> <p>column 2, line 28 - line 50</p> <p>column 3, line 22 - line 31</p> <p>claims 1-4</p> <p>-----</p>	15-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01379

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0893836 A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999		
		US 6159638 A	12-12-2000		
JP 10077401 A	24-03-1998	NONE			
US 5658685 A	19-08-1997	CN 1216164 A	05-05-1999		
		EP 0846346 A	10-06-1998		
		JP 2001503906 T	21-03-2001		
		WO 9708765 A	06-03-1997		
		US 5639573 A	17-06-1997		
US 5925483 A	20-07-1999	NONE			
US 5507965 A	16-04-1996	FR 2716457 A	25-08-1995		
		CA 2143149 A	24-08-1995		
		CZ 9500464 A	15-11-1995		
		EP 0670346 A	06-09-1995		
		JP 8053614 A	27-02-1996		
		PL 307391 A	04-09-1995		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je internationale No

PCT/FR 01/01379

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M10/40 H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 janvier 1999 (1999-01-27) colonne 3, ligne 33 – ligne 50 colonne 5, ligne 7 – ligne 45 colonne 8, ligne 3 – ligne 57 exemples 1-3,10 colonne 4, ligne 9 – ligne 30 ---- -/-/	1-8,11, 12,18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dét. Je Internationale No

PCT/FR 01/01379

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JONG-UK KIM AND AL: "Conductivity and transference number of poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride) blend plasticized polymer electrolytes" PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, no. 2, 25 mai 1997 (1997-05-25), pages 646-649, XP002158884 page 646, colonne de droite, alinéa 3 -page 647, colonne de gauche, alinéa 1 page 647, colonne de gauche, alinéa 3 ---	1-4, 6-8, 11, 12, 18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) -& JP 10 077401 A (FUJIKURA LTD), 24 mars 1998 (1998-03-24) abrégé ---	1, 4, 11, 18
A	US 5 658 685 A (OLIVER MANUEL) 19 août 1997 (1997-08-19) colonne 2, ligne 45 -colonne 3, ligne 10 colonne 3, ligne 41 - ligne 52 colonne 4, ligne 18 - ligne 29 colonne 4, ligne 43 - ligne 57 exemple 2 ---	1, 4-8, 11, 18
A	US 5 925 483 A (KEJHA JOSEPH B ET AL) 20 juillet 1999 (1999-07-20) colonne 2, ligne 47 -colonne 3, ligne 35 colonne 4, ligne 7 - ligne 26 revendications 1-5; exemple 3 ---	1, 4, 5, 8, 11, 12, 18
A	D. GOLODNITSKY AND AL: "Conduction mechanisms in concentrated LiI-Polyethylene oxide-Al2O3-based solid electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 10, octobre 1997 (1997-10), pages 3484-3491, XP002158865 page 3484, colonne de droite, alinéa 2 page 3490, colonne de gauche, alinéa 3 tableau 5 ---	1-4, 11, 18
		-/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No

PCT/FR 01/01379

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	K. M. ABRAHAM AND AL: "Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 147, no. 4, avril 2000 (2000-04), page 1251-1256 XP002158866 page 1251, colonne de gauche, alinéa 3 page 1251, colonne D, alinéa 5 page 1252, colonne de gauche, alinéa 8 -colonne de droite, alinéa 1 page 1254, colonne de droite, alinéa 2 page 1255, colonne de gauche, alinéa 2 -colonne de droite, alinéa 2 -----	1,4,12, 18
A	US 5 507 965 A (PADOY CHRISTIAN ET AL) 16 avril 1996 (1996-04-16) colonne 2, ligne 28 - ligne 50 colonne 3, ligne 22 - ligne 31 revendications 1-4 -----	15-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date internationale No

PCT/FR 01/01379

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0893836 A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999	US 6159638 A	12-12-2000
JP 10077401 A	24-03-1998	AUCUN			
US 5658685 A	19-08-1997	CN 1216164 A	05-05-1999	EP 0846346 A	10-06-1998
		JP 2001503906 T	21-03-2001	WO 9708765 A	06-03-1997
		US 5639573 A	17-06-1997		
US 5925483 A	20-07-1999	AUCUN			
US 5507965 A	16-04-1996	FR 2716457 A	25-08-1995	CA 2143149 A	24-08-1995
		CZ 9500464 A	15-11-1995	EP 0670346 A	06-09-1995
		JP 8053614 A	27-02-1996	PL 307391 A	04-09-1995

DERWENT-ACC-NO: 2002-097529**DERWENT-WEEK:** 200377*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: All solid state polymeric electrolyte for rechargeable lithium batteries consists of a polymer material containing a dissolved ionized lithium salt and one or more fluorinated polymers

INVENTOR: DESCHAMPS M; LASCAUD S

PATENT-ASSIGNEE: BOLLORE [BOLLN] , BOLLORE SA[BOLLN] , DESCHAMPS M [DESCI] , LASCAUD S[LASCI]

PRIORITY-DATA: 2000FR-005701 (May 4, 2000)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 0184659 A1	November 8, 2001	FR
FR 2808622 A1	November 9, 2001	FR
EP 1279201 A1	January 29, 2003	FR
US 20030108799 A1	June 12, 2003	EN
JP 2003532989 W	November 5, 2003	JA

DESIGNATED-STATES: CA JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2001084659A1	N/A	2001WO-FR01379	May 4, 2001
FR 2808622A1	N/A	2000FR-005701	May 4, 2000
EP 1279201A1	N/A	2001EP-931808	May 4, 2001
JP2003532989W	N/A	2001JP-581369	May 4, 2001
EP 1279201A1	N/A	2001WO-FR01379	May 4, 2001
US20030108799A1	N/A	2001WO-FR01379	May 4, 2001
JP2003532989W	N/A	2001WO-FR01379	May 4, 2001
US20030108799A1	Based on	2002US-030359	November 6, 2002

INT-CL-CURRENT :

TYPE	IPC DATE
CIPS	H01M10/40 20060101
CIPS	H01M4/02 20060101
CIPS	H01M4/62 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0184659 A1**BASIC-ABSTRACT :**

NOVELTY - An all solid-state polymeric electrolyte formed from a macromolecular material in which is dissolved an ionized lithium salt and comprising one or more fluorinated polymers and a ratio by weight of macromolecular material to fluorinated polymer of 6-700

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for an electrochemical generator comprising a negative electrode capable of producing a lithium cation and the claimed electrolyte.

USE - The electrochemical generators are used as rechargeable batteries.

ADVANTAGE - The claimed electrolyte minimizes the formation of irregularities such as dendrites on the negative electrode during recharging. This reduces the risk of short-circuiting and permits the use of a higher charging current.

EQUIVALENT-ABSTRACTS :

POLYMERS

Preferred Fluoropolymer Content: The content of fluorinated polymers is 0.1-10 wt.% and more preferably 0.5-5 wt.%.

Preferred Fluoropolymers: The preferred fluorinated polymers are PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF2 and PVF.

Preferred Positive Electrode: The positive electrode is a composite material comprising a compound inert to electron conduction and favorizing the transfer of electric charges to a collector such as graphite, acetylene black and the polymeric electrolyte. It is constituted by a mixed or intercalated compound comprising compounds or salts of an alkali transition metal possessing a strong electronic activity with respect to alkali metals and capable of imposing on them when they are in an ionized state a weak chemical potential as compared with that which they exhibit in the metallic state. It comprises carbon, transition metal based active matter and a polymeric electrolyte matrix. The active matter is vanadium, manganese, nickel or cobalt oxide or a mixture of these oxides. Its thickness is 10-150 μm (more preferably 10-100 μm) and it contains 20-80 wt.% (more preferably 25-65 wt.%) of active matter.

Preferred Negative Electrode: The negative electrode is of lithium.

Preferred Polymeric Electrolyte: The macromaterial is a poly (ethylene or butylene oxide) or polyoxyalkylene based polyether. It contains 5-30 wt.%, but most preferably 8-25 wt.% of magnesium oxide and may also contain 0.5-3 wt.% of an antioxidant, which is preferably a quinone derivative, hydroquinone or a phenolic antioxidant. It is prepared by extrusion or by coextrusion with the electrode films.

A comparison was made between two batteries. The first, inventive, battery had a positive electrode comprising a mixture of vanadium oxide, electrolyte and acetylene black (12 vol.%). The negative electrolyte was lithium. The electrolyte was composed of 69.7 wt.% of mol.wt. 300000 poly(ethylene oxide) in which was placed in solution sufficient lithium trifluorosulfonylimide to give an atomic oxygen/lithium ratio of 20 (17.6%), 9.8 wt.% magnesium oxide, 0.7 wt.% antioxidant and 2.2 wt.% PVDF/HFP copolymer. The positive electrode was 60 μm thick with a capacity about 1 mAh/cm², the negative electrode of uniform surface and the electrolyte were 50 μm thick. The second battery had identical positive and negative electrodes, but the electrolyte consisted of 71.3 wt.% poly (ethylene oxide), sufficient lithium trifluorosulfonylimide to give

a ratio of 20 (18%), 10% magnesium oxide and 0.7 wt.% antioxidant. The two batteries were cycled at a controlled current density. The charging time was 10 hours and the discharge time 5 hours. The charging current was progressively increased until the maximum capacity of the battery was attained or a short circuit resulting from the formation of a dendrite occurred. The second battery short circuited when the charging current density exceeded 0.1 mA/cm². The first battery could be charged up to 0.2 mA/cm² without causing a short circuit.

TITLE-TERMS: SOLID STATE POLYMERISE ELECTROLYTIC RECHARGE LITHIUM BATTERY CONSIST POLYMER MATERIAL CONTAIN DISSOLVE SALT ONE MORE FLUORINATED

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A04-E10; A12-E06; L03-E01C3; L03-E03;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-E01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; H0000; G0555 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F* 7A R00363 6112;

Polymer Index [1.2] 018 ; H0000; G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D83 F* 7A R00976 1684;

Polymer Index [1.3] 018 ; H0000; G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F* 7A R00975 104333; P0511;

Polymer Index [1.4] 018 ; H0000; G0022 D01 D12 D10 D53 D51 D59 D69 D82 F* 7A C1 R00458 66980;

Polymer Index [1.5] 018 ; H0022 H0011; G0555 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F* 7A R00363 6112;

Polymer Index [1.6] 018 ; P0500 F* 7A;

Polymer Index [1.7] 018 ; H0022 H0011; G0555 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F* 7A R00363 6112; G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F* 7A R00975 104333;

Polymer Index [1.8] 018 ; ND01; Q9999
Q7396 Q7330; Q9999 Q7341 Q7330;
K9745*R; N9999 N5970*R; N9999 N5981
N5970; K9905; Q9999 Q7409 Q7330;

Polymer Index [2.1] 018 ; G1558 D01 D23
D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 R00351 444;
H0000; P0055; P8004 P0975 P0964 D01 D10
D11 D50 D82 F34;

Polymer Index [2.2] 018 ; G1592 D01 D23
D22 D31 D42 D50 D75 D84 F34 R00895 19;
H0000; P8037 P8026 P0975 P0964 D01 D10
D11 D50 D84 F34; P0055;

Polymer Index [2.3] 018 ; P0975*R P0964
F34 D01 D10;

Polymer Index [2.4] 018 ; ND01; Q9999
Q7396 Q7330; Q9999 Q7341 Q7330;
K9745*R; N9999 N5970*R; N9999 N5981
N5970; K9905; Q9999 Q7409 Q7330;

Polymer Index [2.5] 018 ; B9999 B5094
B4977 B4740;

Polymer Index [2.6] 018 ; D01 D19 D18
D76 F30*R; G1149 G1092 D01 D19 D18 D31
D50 D76 D86 F32 F30 R01041 58; A999
A497 A486;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-030338

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-072087